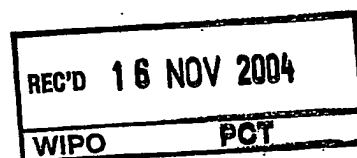




**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.



Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 23. AUG. 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 01724/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen.

Patentbewerber:
TFL Ledertechnik GmbH
Im Schwarzenbach 2
79576 Weil am Rhein
DE-Deutschland

Vertreter:
Solvias AG
Patente, WKL-402.3.04 Klybeckstrasse 191
4002 Basel

Anmeldedatum: 09.10.2003

Voraussichtliche Klassen: C14C

Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung aus einem aliphatischen Dialdehyd, einem reduktiven Saccharid und einer organischen, aliphatischen Hydroxyverbindung, sowie ein Verfahren zum Vorgerben von Hautblößen in wässrigen Flotten unter Einwirkung dieser Zusammensetzung.

In der US-B1-6 251 414 sind wässrige Zusammensetzung aus einem aliphatischen Dialdehyd und einem reduktiven Saccharid beschrieben. Diese Zusammensetzung wird für das Vorgerben von Hautblößen eingesetzt, bei dem Leder mit hoher Schrumpfungstemperatur herstellen kann. Das erhaltene Leder kann dann mittels Nachgerbung ohne Mineralgerbstoffe wie zum Beispiel Chromsalzen zu hellem Leder (wet white Leder) gegerbt werden. Bei diesem Verfahren wird als nachteilig empfunden, dass die Einwirkungszeit beim Vorgerben relativ lange ist, um den gewünschten Gerbungsgrad zu erzielen.

In der DE-C1-38 11 267 wird eine Zusammensetzung zum Vorgerben von Hautblößen beschrieben, die einen aliphatischen Dialdehyd und zur Verbesserung der Penetration des Dialdehyds in die inneren Bereiche der Haut und eine gleichmässiger Durchgerbung eine aliphatische Hydroxyverbindung enthält. Der Gehalt an einer Hydroxyverbindung ist mit 0,2 bis 4 Mol, bezogen auf 1 Mol Dialdehyd, relativ hoch und die Verwendung niedrigerer Mengen ist wünschenswert.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass man in einer wässrigen Zusammensetzung mit einem aliphatischen Dialdehyd die Menge an reduktiven Sacchariden senken kann und zudem eine erheblich kürzere Einwirkungszeit beim Vorgerben bei gleich hoher oder besserer Schrumpfungstemperatur erzielt, wenn man in der Zusammensetzung die Saccharide teilweise durch eine aliphatische Hydroxyverbindung ersetzt. Es wurde ferner überraschend gefunden, dass man den Gehalt an einer aliphatischen Hydroxyverbindung in einer wässrigen Dialdehydzusammensetzung erniedrigen und deutlich unter 0,2 Mol pro Mol Dialdehyd bleiben kann, wenn man ein reduktives Saccharid zusetzt, wobei sogar die Kombination aliphatisches Hydroxyverbindung/Saccharid unter 0,2 Mol liegt, und trotzdem gleich gute oder bessere Ergebnisse bei der Vorgerbung erreicht werden.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

- a) 5 bis 50 Gew.-% eines aliphatischen Dialdehyds mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- b) 2,5 bis 20 Gew.-% wenigstens eines reduktiven Saccharids mit einem Dextrose Äquivalent von 10 bis 100;
- c) 2,5 bis 20 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen, gegebenenfalls monoverether-ten Polyoxaalkylenglykols mit einem Molekulargewicht von über 100 und höchstens 2000; und
- d) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,

wobei pro Mol der Komponente a) 0,05 bis 0,19 Mol der Komponenten b) und c) zugegen sind.

Die aliphatischen Dialdehyde können der Formel $\text{OHC-C}_n\text{H}_{2n}\text{-CHO}$ entsprechen, worin n für 0 steht oder eine Zahl von 1 bis 8, bevorzugt 1 bis 6 und besonders bevorzugt 2 bis 4 bedeutet. Unter den Dialdehyden sind die ω, ω' -Dialdehyde bevorzugt. Beispiele für Dialdehyde sind Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, Adipindialdehyd und Pimelindialdehyd. Besonders bevorzugt ist Glutardialdehyd, der in Form wässriger Lösungen kommerziell erhältlich ist. Es können auch Gemische aus wenigstens zwei aliphatischen Dialdehyden in der Zusammensetzung vorhanden sein.

Die Menge an aliphatischem Dialdehyd in der Zusammensetzung beträgt bevorzugt 10 bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%.

Bei den reduktiven Sacchariden kann es sich um Aldosen und Ketosen, sowie um Mono- oder Disaccharide als auch Oligo- und Polysaccharide handeln. Als Dextrose Äquivalent ist die Menge an Saccharid in Gramm definiert, die 100 g Dextrose bezüglich der reduktiven Kapazität entspricht. Beispiele für Monosaccharide sind Glukose, Fructose, Mannose, Arabinose und Ribose. Beispiele für Disaccharide sind Saccharose, Maltose und Lactose. Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen Monosaccharide oder Disaccharide und besonders bevorzugt Aldosen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen Glukose oder Saccharose. Es können auch Gemische aus wenigstens zwei reduktiven Sacchariden in der Zusammensetzung vorhanden sein.

Die Menge an reduktiven Sacchariden in der Zusammensetzung beträgt bevorzugt 2,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 12,5 Gew.-%.

Die Polyoxaalkylenglykole weisen vorzugsweise ein (mittleres) Molekulargewicht von über 120 bis 1000, bevorzugter 150 bis 800 und besonders bevorzugt 200 bis 600 auf. Es kann sich um Gemische unterschiedlicher Kettenlänge handeln. Sie können aus wenigstens einem Alkylendiol aufgebaut sein, wobei die Alkylendiole zum Beispiel 2 bis 4 C-Atome enthalten können. Es kann sich um Homooligomere oder -polymere oder um statistische Oligomere oder Polymere oder Blockooligomere oder -copolymere handeln. Bevorzugt sind Polyoxaethylendiole und Polyoxa-1,2-propylendiole sowie Polyoxaethylen-/Polyoxa-1,2-propylendiole, die gegebenenfalls mit einem C₁-C₁₂-Alkyl, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl substituiert sind. Ferner kommen Polyoxaalkylendiole in Frage, die durch Anlagerung von Alkylenoxiden (Ethylenoxid, Propylen-1,2-oxid) an aliphatische Polyole mit wenigstens 3 Hydroxylgruppen wie zum Beispiel Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit erhältlich sind.

Einige Beispiele sind Poleythylenglykole, Poly-1,2-propylenglykole, Polyethylenglykol/Poly-1,2-propylenglykol-Mischoligomer oder -polymere, Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Glycerin, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonoethylether, Di-1,2-propylenglykolmonomethylether, Di-1,2-propylenglykolmonoethylether, Tri-1,2-propylenglykolmonomethylether, und Tri-1,2-propylenglykolmonoethylether.

Die Menge an gegebenenfalls monoveretherten Polyoxaalkylenglykol in der Zusammensetzung beträgt bevorzugt 2,5 bis 15,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt 3 bis 12,5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind in der Zusammensetzung pro Mol der Komponente a) 0,06 bis 0,17 und besonders 0,07 bis 0,15 Mol der Komponenten b) und c) zugegen.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Zusammensetzung kann in einfacher Weise durch Mischen beziehungsweise Lösen der Komponenten a) bis c) bei Raumtemperatur in Wasser erfolgen. Man kann hierbei so vorgehen, dass man unter Rühren die Komponenten b) und c) gemeinsam oder getrennt zu Wasser gibt und löst, und danach mit einer wässrigen Lösung des Dialdehyds versetzt und mischt. Bei den Zusammensetzungen handelt es sich um klare, farblose, gelbliche bis hellbraune Lösungen, die über Monate lagerstabil sind und daher von

Gerbereien entsprechend eigenen Produktionsbedürfnissen bevorratet werden können. Der pH-Wert der Lösungen liegt etwa bei 3,7 bis 4,5.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung eignet sich hervorragend als Vorgerbmittel zur Herstellung von schwermettallfreien Ledern durch Nachgerbung mit mineralischen, vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen.

Die vorgegerbten Hautblößen weisen eine geringere Vergilbung auf. Die Hautblösse wird zudem in kürzeren Zeiten auch in den Innenzonen vorgegerbt, was an den hohen Schrumpfungstemperaturen feststellbar ist. Ein ganz besonderer und überraschender Vorteil ist, dass man über praktisch die gesamte Fläche der Blösse, selbst in den äusseren Bereichen (Taschen), gleichmässig hohe Schrumpfungstemperaturen erzielen kann. Die vorgegerbten Leder sind gegenüber nachfolgenden mechanischen Behandlungen wie zum Beispiel Falzen oder Walken widerstandsfähiger, und zudem kann der Anfall von Ausschuss durch eine Erhöhung der Stanzausbeute erheblich vermindert werden.

Nicht zugerichtetes (crust) und fertig zugerichtetes Leder aus diesen vorgegerbten Hautblößen weist somit eine insgesamt gleichmässige Gerbung, hohe Narbenfestigkeit, höhere Fülle sowie sehr gleichmässige, dunklere und brillantere Färbungen auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Vorgerben von gepickelten Hautblößen in wässriger Flotte bei einem pH-Wert der Flotte von 3 bis 5, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die erfindungsgemässe Zusammensetzung zur Flotte gibt und auf die Hautblösse einwirken lässt.

Im Einzelnen geht man im allgemeinen so vor, dass man in der Flotte zunächst einen pH Wert von etwa 3,0 bis 3,6 einstellt und das Vorgerbmittel auf die Blösse einwirken lässt. Nach einer gewissen Zeit wird der pH Wert auf etwa 4 bis 5 erhöht und die Behandlung fortgesetzt. Die Basifizierung wird üblicherweise mit anorganischen Basen, insbesondere Alkalimetall- oder Erdalkalimetalloxiden, -hydroxiden, -carbonaten oder -hydrogencarbonaten vorgenommen.

Die Gesamtzeit des Einwirkens hängt im wesentlichen von dem gewünschten Grad der Vorgerbung ab. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren werden überraschend bereits nach kurzer Zeit von etwa 2 Stunden Schrumpfungstemperaturen von etwa 68 bis 70 °C erzielt

und nicht erst nach erheblich längerer Zeit von etwa 6 Stunden und mehr. Damit kann auch mit der nachfolgenden Basifizierung wesentlich früher beziehungsweise gleichentags begonnen werden, womit in Gerbereien sogar eine Unterbrechung der Vorgerbung vermieden werden kann. Nach der Basifizierung und längerer Einwirkung auf die Blösse, zum Beispiel etwa 8 bis 15 Stunden, liegen die Schrumpfungstemperaturen deutlich über 70 °C.

Die Zusammensetzung wird vorteilhaft in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugter 0,5 bis 10 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% verwendet, bezogen auf das Gewicht der Hautblösse.

Die Temperatur der Flotte liegt zweckmässig bei Raumtemperatur, zum Beispiel 20 bis 30 °C.

Nach der Vorgerbung wird das Leder aus der Gerbtrommel entnommen, entwässert und auf die gewünschte Dicke gefalzt. Darauf kann das Leder in an sich bekannter Weise zum fertigen Produkt zugerichtet werden, zum Beispiel Nachgerbung mit organischen Synthanen oder mineralischen Gerbstoffen, Fetten und Färben.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

A) Herstellung von Zusammensetzungen

Beispiel A1:

In einem Sulfierkolben werden bei Raumtemperatur 392 ml Wasser vorgelegt und unter kräftigem Rühren zunächst 70 g 60-prozentiger Saccharosesirup (mittleres Molekulargewicht 550, Dextrose Äquivalent 60) und dann 78 g Polyethylenglykol 400 zugegeben. Nach Bildung einer Lösung lässt man bei 20 °C 460 g 50-prozentigen Glutardialdehyd zufließen und rührt nach. Man erhält eine klare, gelbliche Lösung mit einem pH Wert von 4.7.

Beispiel A2:

In einem Sulfierkolben werden bei Raumtemperatur 390 ml Wasser vorgelegt und unter kräftigem Rühren zunächst 100 g 60-prozentiger Saccharosesirup (mittleres Molekulargewicht 550, Dextrose Äquivalent 60) und dann 50 g Diethylenglykolmonobutylether zugegeben. Nach Bildung einer Lösung lässt man bei 20 °C 460 g 50-prozentigen Glutardialdehyd zufließen und rührt nach. Man erhält eine klare, gelbliche Lösung mit einem pH Wert von 4.7.

B) Anwendungsbeispiele

Beispiel B1:

In einer gepickelten, wässrigen Flotte mit einem pH Wert von 3,3 werden auf 100 Gewichtsteile einer gepickelten und gespaltenen Bullenblösse 2 Gew.-% der Zusammensetzung gemäss Beispiel A1 zugegeben (entspricht 0,46 Gew.-% Glutardialdehyd).

Man behandelt 2 Stunden bei 27 °C im rollenden Fass. Eine zwei Stunden lang behandelte Probe weist bereits eine Erhöhung der Schrumpfungstemperatur von etwa 10 °C auf. Dann wird der pH Wert mit Natriumhydrogenkarbonat auf 4,0 bis 4,2 erhöht. Eine nun genommene Probe weist eine weitere Erhöhung der Schrumpfungstemperatur um etwa 5 °C auf.

Danach wird das Leder (Wet-White-Leder) entnommen, entwässert und auf eine Dicke von 0,9 mm gefalzt.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, enthaltend

- a) 5 bis 50 Gew.-% eines aliphatischen Dialdehyds mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- b) 2,5 bis 20 Gew.-% wenigstens eines reduktiven Saccharids mit einem Dextrose Äquivalent von 10 bis 100;
- c) 2,5 bis 20 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen, gegebenenfalls monoverether-ten Polyoxaalkylenglykols mit einem Molekulargewicht von über 100 und höchstens 2000; und
- d) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,

wobei pro Mol der Komponente a) 0,05 bis 0,19 Mol der Komponenten b) und c) zugegen sind.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Dialdehyde der Formel $\text{OHC-C}_n\text{H}_{2n}\text{-CHO}$ entsprechen, worin n für 0 steht oder eine Zahl von 1 bis 8 bedeutet, und bevorzugt Glutardialdehyd ist.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des aliphatischen Dialdehyds 10 bis 30 Gew.-% beträgt.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Saccharid um Glukose oder Saccharose handelt.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Sacchariden 2,5 bis 15 Gew.-% beträgt.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyoxaalkylenglykolen um Polyoxaethylendiole und Polyoxa-1,2-propylendiole sowie Polyoxaethylen-/Polyoxa-1,2-propylendiole handelt.

7. Zusammensetzung gemäss den Ansprüchen 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyoxaalkylenglykol ein Molekulargewicht von 120 bis 1000 aufweist.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Polyoxaalkylenglykols 2,5 bis 15 Gew.-% beträgt.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass pro Mol der Komponente a) 0,07 bis 0,15 Mol der Komponenten b) und c) zugegen sind.

10. Verfahren zum Vorgerben von gepickelten Hautblößen in wässriger Flotte bei einem pH-Wert der Flotte von 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 zur Flotte gibt und auf die Hautblöße einwirken lässt.

11. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.-% verwendet wird, bezogen auf das Gewicht der Hautblöße.

12. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Flotte bei Raumtemperatur liegt, vorzugsweise 20 bis 30 °C.

13. Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zusammensetzung zunächst bei einem pH Wert von 3 bis 3.6 einwirken lässt und danach den pH Wert auf 4,0 bis 5,0 erhöht und weiter behandelt.

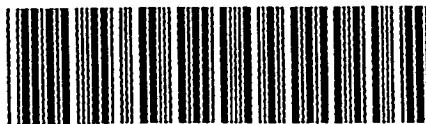
Zusammenfassung

Zusammensetzungen, enthaltend

- a) 5 bis 50 Gew.-% eines aliphatischen Dialdehyds mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- b) 2,5 bis 20 Gew.-% wenigstens eines reduktiven Saccharids mit einem Dextrose Äquivalent von 10 bis 100;
- c) 2,5 bis 20 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen, gegebenenfalls monoverether-ten Polyoxaalkylenglykols mit einem Molekulargewicht von über 100 und höchstens 2000; und
- d) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,

wobei pro Mol der Komponente a) 0,05 bis 0,19 Mol der Komponenten b) und c) zugegen sind, eignen sich hervorragend zum Vorgerben von Hautblößen und nachfolgender Herstellung von schwermetallfreien Ledern.

PCT/EP2004/052465



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.